

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
)  
**François COTTARD et al.** )  
)  
Application No.: New U.S. Patent Application ) Group Art Unit: Unassigned  
)  
Filed: December 8, 2003 ) Examiner: Unassigned  
)  
For: COMPOSITION FOR THE OXIDATION DYEING )  
OF KERATIN FIBERS, COMPRISING AT LEAST )  
ONE OXIDATION DYE, AT LEAST ONE )  
ASSOCIATIVE POLYMER, AND AT LEAST ONE )  
AMINOSILICONE )

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 02 15470, filed December 6, 2002, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 02 15470.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

FINNEGAN  
HENDERSON  
FARABOW  
GARRETT &  
DUNNER LLP

1300 I Street, NW  
Washington, DC 20005  
202.408.4000  
Fax 202.408.4400  
www.finnegan.com

By:

  
Thalia V. Warnement  
Reg. No. 39,064

Dated: December 8, 2003

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



2

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 6 W / 010301

<b>6 DEC 2002</b> <small>Reservé à l'INPI</small> REMISE DES PIÈCES DATE <b>15 INPI PARIS</b> LIEU <b>0215470</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 6 DEC. 2002</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE 8, avenue Percier 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B 02/2537FR-PG OA02400			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques comprenant un colorant d'oxydation, un polymère associatif et une silicone aminée.			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008 PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
pag 2/2

**BR2**

6 DEC 2002

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 15 INPI PARIS

LIEU

0215470

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 @ W / 010301

**Vos références pour ce dossier :**  
(facultatif)

B 02/2537FR-PG  
OA 02 400

**6 MANDATAIRE** (s'il y a lieu)

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

Adresse

Rue

8, avenue Percier

Code postal et ville

75 008 PARIS

Pays

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques

Les demandeurs et les inventeurs  
sont les mêmes personnes

☐ Oui

☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé

☒

☐

Paiement échelonné de la redevance  
(en deux versements)

Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt

☐ Oui

☐ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la  
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Axel CASALONGA, bm 92 1044 i  
Conseil en Propriété Industrielle

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

**Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques  
comprenant un colorant d'oxydation, un polymère associatif et une  
silicone aminée**

5

10

La présente invention est relative à une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère associatif et au moins une silicone aminée.

15

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés « bases d'oxydation », en particulier des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

20

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des « bases d'oxydation » sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des « bases d'oxydation » sur des composés modificateurs de coloration, ou « coupleurs », qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-

25

30

aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les « bases d'oxydation » et d'autre part par les « coupleurs », permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Les compositions de teinture d'oxydation comprennent en outre généralement des polymères cationiques afin d'améliorer les propriétés cosmétiques.

Cependant, la demanderesse a constaté que les compositions tinctoriales comprenant ces polymères cationiques étaient peu stables, présentaient de propriétés cosmétiques peu satisfaisantes, et peu rémanentes aux shampooings.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir que des compositions de teinture d'oxydation comprenant un colorant d'oxydation, un polymère associatif et une silicone aminée particulière présentent une bonne stabilité physico-chimique, ainsi que de bonnes propriétés cosmétiques, en particulier la douceur, le lissage, la souplesse, la légèreté.

Elle a également constaté que lesdites compositions conféraient des propriétés cosmétiques rémanentes aux shampooings. Elle a ainsi observé une très bonne rémanence de la couleur aux shampooings.

Elle a également constaté que lesdites compositions permettaient d'obtenir une sélectivité faible, c'est-à-dire des écarts de coloration faibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La présente invention a ainsi pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture,

- a) au moins un colorant d'oxydation,
- b) au moins un polymère associatif, et
- c) au moins une silicone aminée,

le rapport en poids silicone(s) aminée(s)/polymère(s) associatif(s) étant supérieur à 1.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui comprend au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère associatif, au moins une silicone aminée, le rapport en poids silicone(s) aminée(s)/polymère(s) associatif(s) étant supérieur à 1, et un agent oxydant.

Par « composition prête à l'emploi », on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est-à-dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

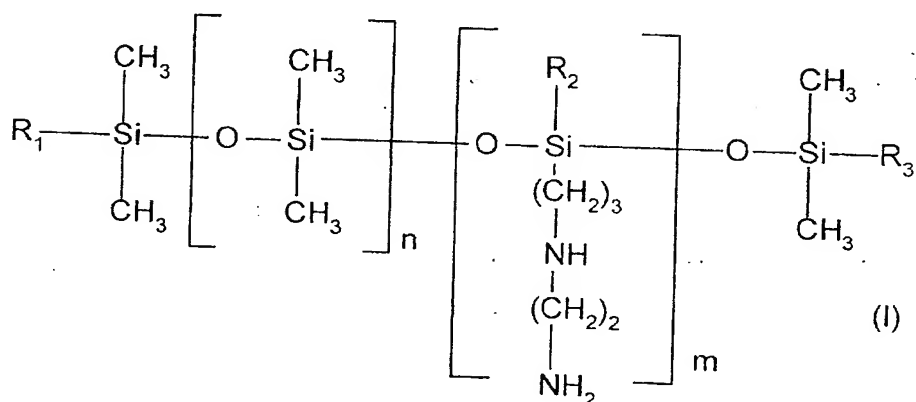
L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère associatif et au moins une silicone aminée, le rapport en poids silicone(s) aminée(s)/polymère(s) associatif(s) étant supérieur à 1, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition (B) contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition (A) ou qui est appliquée sur les fibres séquentiellement avant ou après la composition (A), avec ou sans rinçage intermédiaire.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou « kits » à plusieurs compartiments pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux. Un dispositif selon l'invention peut comporter un premier compartiment contenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère associatif et au moins une silicone aminée, le rapport en poids silicone(s) aminée(s)/polymère(s) associatif(s) étant supérieur à 1, et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant.

D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les silicones aminées selon l'invention peuvent être choisies parmi les silicones aminées référencées dans le document « International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook », Ninth Edition 2002 » sous les appellations Amodimethicone et Trimethylsiloxymadimethicone.

Les silicones aminées selon l'invention sont de préférence choisies parmi les silicones aminées de formules (I), (II) ou (III) :



dans laquelle :

m et n sont des nombres tels que la somme (n+m) peut varier notamment de 1 à 1000 et en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200,

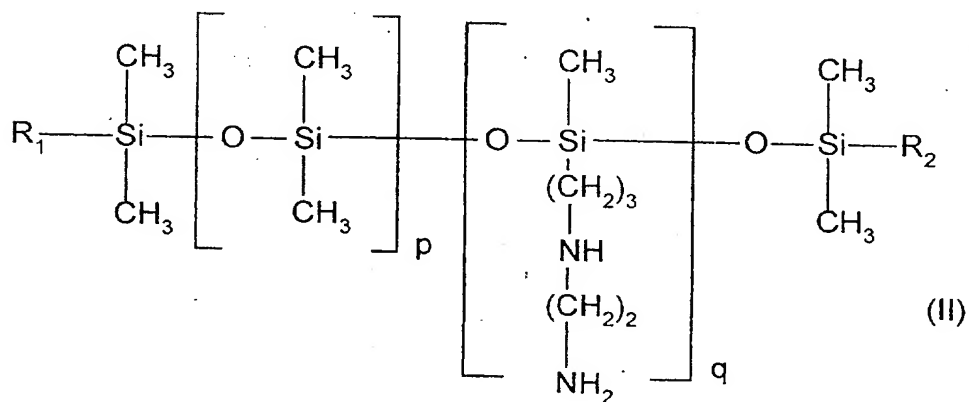
n pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, et notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5 ;

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , l'un au moins des radicaux  $R_1$  à  $R_3$  désignant un radical alcoxy.

De préférence, le radical alcoxy est un radical méthoxy.

Le rapport molaire hydroxy/alcoxy est de préférence compris entre 0,2 : 1 et 0,4 : 1 et de préférence entre 0,25 : 1 et 0,35 : 1 et plus particulièrement est égal à 0,3.

La silicone aminée de formule (I) présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.



dans laquelle :

$p$  et  $q$  sont des nombres tels que la somme ( $p+q$ ) peut varier notamment de 1 à 1000 et en particulier de 50 à 350 et plus particulièrement de 150 à 250,

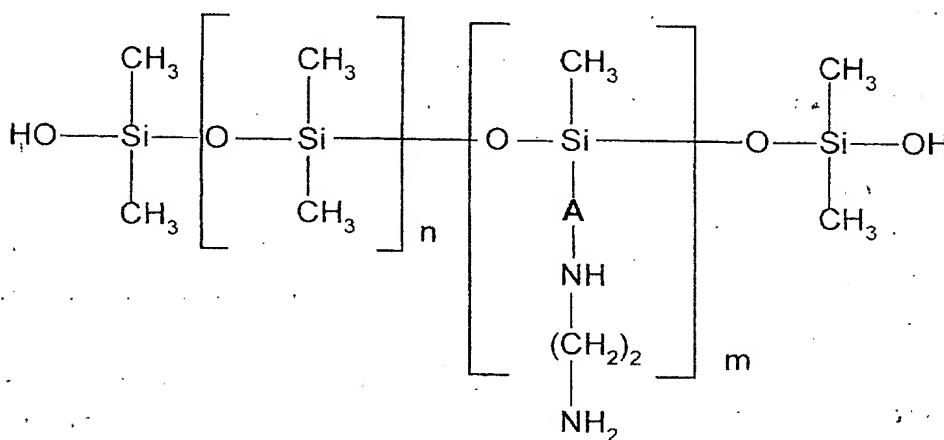
$p$  pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et  $q$  pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, et notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5 ;

$R_1$ ,  $R_2$ , différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , l'un au moins des radicaux  $R_1$  ou  $R_2$  désignant un radical alcoxy.

De préférence, le radical alcoxy est un radical méthoxy.

Le rapport molaire hydroxy/alcoxy est de préférence compris entre 1:0,8 et 1:1,1 et de préférence entre 1:0,9 et 1:1 et plus particulièrement est égal à 1:0,95.

La silicone aminée de formule (II) présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de préférence de 2000 à 200.000 et encore plus particulièrement de 5.000 à 100.000 et plus particulièrement encore de 10.000 à 50.000.



(III)

dans laquelle :

A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié en  $C_4-C_8$  et de préférence en  $C_4$ ,

m et n sont des nombres tels que la somme (n+m) peut varier notamment de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre allant de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre allant de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10.



La viscosité de la silicone de formule (III) est de préférence supérieure à 25000 mm<sup>2</sup>/s à 25°C. Plus préférentiellement, cette viscosité peut aller de 30 000 à 200 000 mm<sup>2</sup>/s à 25°C et encore plus préférentiellement de 30 000 à 150 000 mm<sup>2</sup>/s à 25°C. la viscosité des silicones est par exemple mesurée selon la norme « ASTM 445 Appendice C ».

La silicone aminée de formule (III) présente une masse moléculaire allant de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées sont mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes  $\mu$  styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. on injecte 200  $\mu$ l d'une solution à 0,5% en poids en moyenne dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVMétrie.

Les produits commerciaux correspondant à ces silicones de formules (I) à (III) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des structures (I) à (III).

Un produit contenant des silicones aminées de structure (I) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL ADM 652®.

Des produits contenant des silicones aminées de structure (II) sont proposés par la société WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300® et BELSIL ADM 6057®.

Lorsque ces silicones aminées sont mises en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile-dans-eau. L'émulsion huile-dans-eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensio-actifs peuvent être de toute nature, mais de préférence cationique et/ou non ionique.

Les particules de silicone dans l'émulsion ont une taille moyenne allant généralement de 3 à 500 nm.

De préférence, pour les silicones aminées de formule (II), on utilise des microémulsions de taille allant de 5 à 60 nm et plus particulièrement de 10 à 50 nm.

5 On peut utiliser selon l'invention les microémulsions de silicones aminées de formule (II) proposées sous la dénomination FINISH CT 96 E® ou SLM 28020® par la société WACKER.

10 Les particules de silicone aminées de formule (III) dans l'émulsion ont une taille moyenne allant de préférence de 5 à 300 nm, plus particulièrement de 10 à 275 nm et encore plus particulièrement de 150 à 275 nm.

Une silicone de formule (III) est par exemple la DC-28299® de la société CORNING.

15 De préférence, la silicone aminée de formule (I) ou (II) est choisie de telle façon que l'angle de contact d'un cheveu traité avec une composition contenant de l'eau et 2% MA (matières actives) de ladite silicone selon l'invention soit compris entre 90 et 180° et de préférence entre 90 et 130°, bornes incluses.

20 De préférence, la composition contenant la ou les silicones aminées de formule (I) ou (II) est telle que l'angle de contact d'un cheveu traité avec ladite composition est compris entre 90 et 180° de préférence entre 90 et 130° bornes incluses.

25 La mesure de l'angle de contact est basée sur l'immersion d'un cheveu dans de l'eau distillée. Il consiste à évaluer la force exercée par l'eau sur le cheveu lors de son immersion de l'eau distillée et lors de son retrait. Les forces ainsi mesurées sont directement reliées à l'angle de contact  $\theta$  entre l'eau et la surface du cheveu. Le cheveu est dit hydrophile lorsque l'angle  $\theta$  est compris entre 0 et 90°, hydrophobe lorsque cet angle est compris entre 90° et 180°, bornes incluses.

30 Le test s'effectue avec des mèches de cheveux naturels ayant été décolorées dans les mêmes conditions puis lavées.

Chaque mèche de 1g est placée dans un cristalliseur de 75 mm de diamètre puis recouverte de façon homogène par 5 ml de la formule à tester. La mèche est ainsi laissée 15 minutes à température ambiante

puis rincée pendant 30 secondes. La mèche essorée est laissée à l'air libre jusqu'à ce qu'elle soit complètement sèche.

5 Pour chaque évaluation, 10 cheveux ayant subi le même traitement sont analysés. Chaque échantillon, fixé à une microbalance de précision, est immergé par la pointe dans un récipient rempli d'eau distillée. Cette balance DCA (« Dynamic Contact Angle Analyser »), de la société CAHN Instruments, permet de mesurer la force (F) exercée par l'eau sur le cheveu.

10 Parallèlement, le périmètre du cheveu (P) est mesuré via une observation microscopique.

La force moyenne de mouillabilité sur 10 cheveux et la section des cheveux analysés permettent d'obtenir l'angle de contact du cheveu sur l'eau, selon la formule :

$$F = P \cdot \Gamma_{lv} \cdot \cos \theta$$

15 Où F est la force de mouillabilité exprimée en Newton, P le périmètre du cheveu en mètre,  $\Gamma_{lv}$  la tension interfaciale liquide/vapeur d'eau en J/m<sup>2</sup> et  $\theta$  l'angle de contact.

20 Le produit SLM 28020® de WACKER à 12% dans l'eau (soit 2% en silicone aminée) conduit à un angle de contact de 93° selon le test indiqué ci-dessus.

La silicone aminée de formule (I), (II) ou (III) est présente dans la composition en une quantité allant de préférence de 0,1 à 10%, et de préférence de 0,5 à 5% en poids du poids total de la composition.

25 Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

30 Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes (comprenant au moins une chaîne grasse) par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

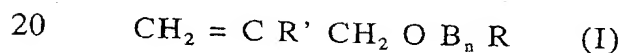
Les polymères associatifs selon l'invention peuvent être choisis parmi les polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques et amphotères.

5 Les polymères associatifs selon l'invention peuvent être choisis parmi les polymères associatifs comportant au moins une chaîne grasse.

La chaîne grasse comporte de préférence de 8 à 30 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 10 à 30 atomes de carbone.

10 Parmi les polymères associatifs comportant au moins une chaîne grasse et de type anionique, on peut citer :

15 - (I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



25 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

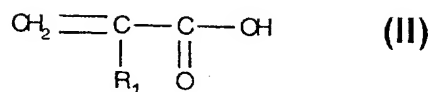
Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

5 Parmi ces polymères associatifs anioniques à chaîne grasse, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un  
10 monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

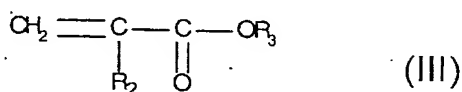
15 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Stearéth-10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide  
20 méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

25 -(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle,  $\text{R}_1$  désigne H ou  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ , c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ ) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :



dans laquelle,  $\text{R}_2$  désigne H ou  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ , (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou  $\text{CH}_3$  (motifs méthacrylates),  $\text{R}_3$  désignant un radical alkyle en  $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ , et de préférence en  $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ .

Des esters d'alkyles ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ ) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
- (ii) un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle  $\text{R}_2$  désigne H ou  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3$  désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

(iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

5        Parmi ce type de polymères associatifs anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$  (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$  (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

15        Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX.

20        - (III) les terpolymères d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en  $C_{30}$ - $C_{38}$ /maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en  $C_{30}$ - $C_{38}$ /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE  
25        TECHNOLOGIES.

- (IV) les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha, \beta$ -monoéthylénique,

(b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),  
(c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un  
5 monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,  
tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE)  
10 en dispersion aqueuse à 25%.

-(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.  
15

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en C1C4.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer  
20 l'ACULYN 22 vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

Les polymères associatifs à chaîne grasse de type non ionique,  
25 utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :

-(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :



- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en  $C_8$ - $C_{22}$ , comme le produit NATROSOL PLUS  
5 GRADE 330 CS (alkyles en  $C_{16}$ ) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

10

-(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en  $C_{22}$ ) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en  $C_{14}$ ) et RE205-1 (chaîne alkyle en  $C_{20}$ ) vendus par la société  
15 RHODIA.

-(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

20 - les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

25 -(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

- 5 - (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.
- 10 - (6) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.
- 15 - (7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

15

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

25 Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société ROHM & HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en  $C_{12-14}$  et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en  $C_{18}$  de chez AKZO.

Le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en  $C_{20}$  et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de

tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS. Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

Les polymères associatifs à chaîne grasse de type cationique utilisés dans la présente invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée, les polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques, les polyuréthanes cationiques, les polyvinyl lactames cationiques et le terpolymère acrylique dont la constitution est donnée ci-après.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en  $C_8$ - $C_{30}$ , les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par un groupement alkyle en  $C_{12}$  ou  $C_{18}$  tels que les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A,

QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en  $C_{12}$ ) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en  $C_{18}$ ) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en  $C_{12}$ ) et CRODACEL QS (alkyle en  $C_{18}$ ) commercialisés par la société CRODA.

5 Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné(20)).

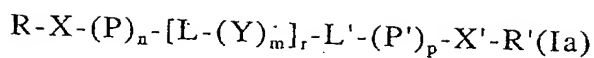
Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781- 121B ou 9492-103 proposés par la société  
10 NATIONAL STARCH.

Les polyuréthanes associatifs cationiques selon la présente invention sont plus particulièrement choisis parmi les polyuréthanes amphiphiles associatifs cationiques, hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Le terme "hydrosoluble" ou "soluble dans l'eau" concernant les  
15 polyuréthanes associatifs de la présente invention signifie que ces polymères ont une solubilité dans l'eau à température ambiante au moins égale à 1 % en poids, c'est-à-dire que jusqu'à cette concentration, aucun précipité ne peut être détecté à l'œil nu et la solution est parfaitement limpide et homogène.

20 On entend par polyuréthanes "hydrodispersibles" ou "dispersibles dans l'eau" des polymères qui, lorsqu'on les met en suspension dans l'eau, forment spontanément des globules ayant une taille moyenne, mesurée par diffusion de la lumière sur un appareil de type Coulter, comprise entre 5 nm et 600 nm, et en particulier entre 5 nm et 500 nm.

25 La famille de polyuréthanes amphiphiles cationiques selon l'invention a été décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français N°-0009609; elle peut être représentée par la formule générale (Ia) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

5 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L" ;

L, L' et L", identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

10 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence 15 entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

20 Dans un mode de réalisation préféré des polyuréthanes de la présente invention, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

Une famille préférée de polyuréthanes amphiphiles cationiques est 25 celle correspondant à la formule (Ia) décrite ci-dessus et dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X, X' représentent chacun un groupe L'',

n et p valent entre 1 et 1000 et

L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Une autre famille préférée de polyuréthanes amphiphiles cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle:

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent 0, et L, L', L'', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Encore une autre famille préférée de polyuréthanes amphiphiles cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle:

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,

n et p valent zéro, et

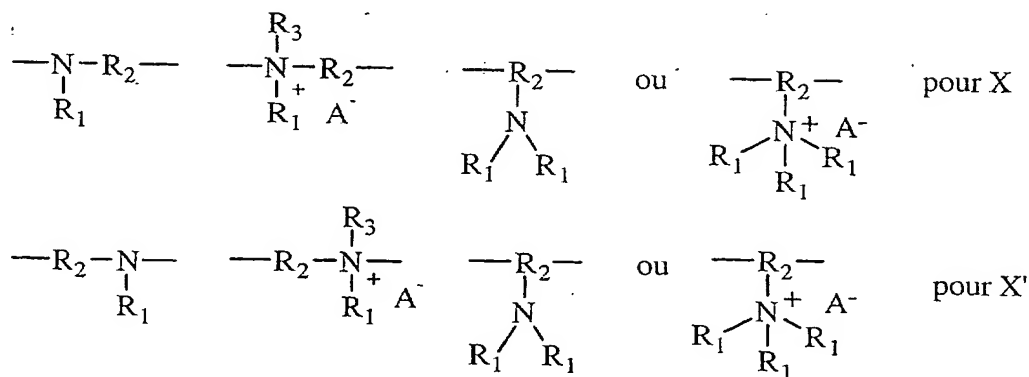
L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1000 et 400 000 et idéalement entre 1000 et 300 000.

Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone. Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.

A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :



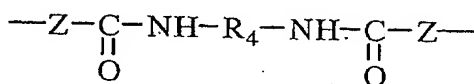
$R_2$  représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

5  $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A est un contre-ion physiologiquement acceptable.

10

Les groupements L, L' et L" représentent un groupe de formule :



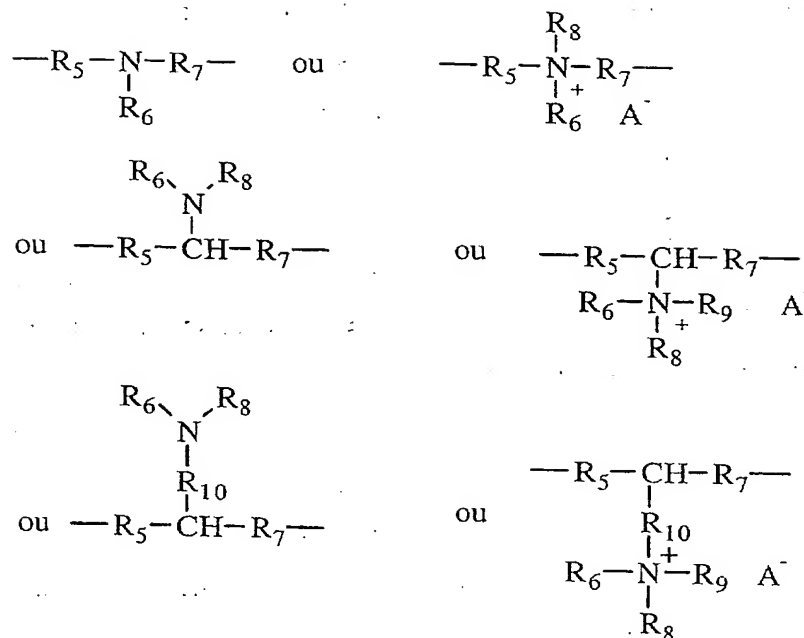
dans laquelle :

15 Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

$R_4$  représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

20

Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> ont les mêmes significations que R<sub>2</sub> défini précédemment;

5 R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> ont les mêmes significations que R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> définis précédemment ;

R<sub>10</sub> représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P,

10 et A<sup>-</sup> est un contre-ion physiologiquement acceptable.

En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

15 A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides

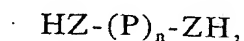
sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

5 Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (Ia) selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

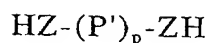
15 Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.

20 Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

25 Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :



ou



dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

5

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

10

Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un diisocyanate correspondant à la formule :



dans laquelle  $\text{R}_4$  est défini plus haut.

15

A titre d'exemple, on peut citer le méthylène-diphényl-diisocyanate, le méthylène-cyclohexane-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluène-diisocyanate, le naphthalène-diisocyanate, le butane-diisocyanate, l'hexane-diisocyanate.

20

Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (Ia).

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

25

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné -hydroxyle.

Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (Ia) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (Ia) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à

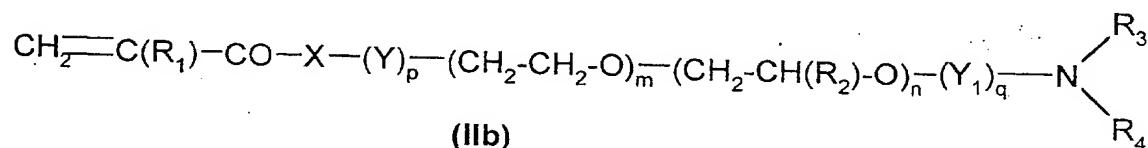
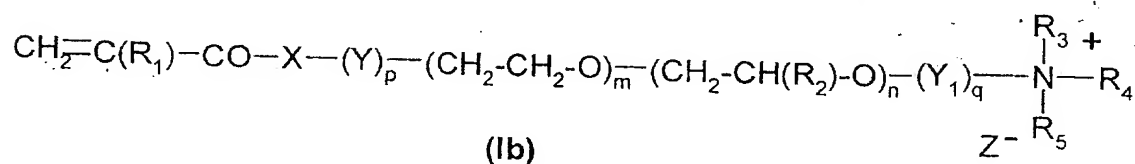
apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

Lesdits polyuréthanes associatifs cationiques sont hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Les polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention comprennent :

- a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinyl lactame;
- b) au moins un monomère de structures (Ib) ou (IIb) suivantes :



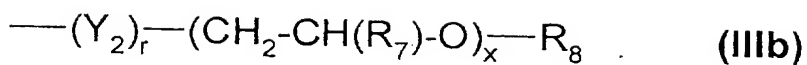
dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical  $\text{NR}_6$ ,

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_6$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ ,

$\text{R}_2$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,

$\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  ou un radical de formule (IIIb) :



Y, Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>.

R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1,

m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100,

x désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

sous réserve que :

- l'un au moins des substituants R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> ou R<sub>8</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub>,

- si m ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,

- si m ou n sont égaux à zéro, alors p ou q est égal à 0.

Les polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés et peuvent aussi être des polymères blocs.

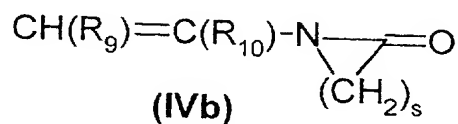
De préférence le contre ion Z<sup>-</sup> des monomères de formule (Ib) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

De préférence  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_{30}$ .

Plus préférentiellement, le monomère b) est un monomère de formule (Ib) pour laquelle, encore plus préférentiellement, m et n sont égaux à zéro.

5

Le monomère vinyl lactame ou alkylvinylactame est de préférence un composé de structure (IVb) :



10 dans laquelle :

s désigne un nombre entier allant de 3 à 6,

$R_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_5$ ,

$R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_5$ ,

sous réserve que l'un au moins des radicaux  $R_9$  et  $R_{10}$  désigne un atome

15 d'hydrogène.

Encore plus préférentiellement, le monomère (IVb) est la vinylpyrrolidone.

20 Les polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs monomères supplémentaires, de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre de composés plus particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les terpolymères suivants comprenant au moins :

25 a)-un monomère de formule (IVb),



b)-un monomère de formule (Ib) dans laquelle  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$  et  $R_5$  désigne un radical alkyle en  $C_9-C_{24}$  et

5 c)-un monomère de formule (IIb) dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ .

Encore plus préférentiellement, on utilisera les terpolymères comprenant, en poids, 40 à 95% de monomère (a), 0,1 à 55% de monomère (c) et 0,25 à 10 50% de monomère (b).

De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet WO-00/68282 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

Comme polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention, on 15 utilise notamment les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères 20 vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.

La masse moléculaire en poids des polymères poly(vinylactame) cationiques selon la présente invention est de préférence comprise entre 25 500 et 20 000 000. Elle est plus particulièrement comprise entre 200 000 et 2 000 000 et encore plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.

Parmi les polymères amphiphiles cationiques selon l'invention, on peut aussi citer les terpolymères acryliques tels que décrits dans la demande de brevet EP- 1090 623 et qui sont constitués de :

- 5 - de 5 à 80% en poids, préférentiellement de 15 à 70% en poids et plus préférentiellement de 40 à 70% en poids, d'un monomère acrylate (a), choisi parmi un acrylate d'alkyle en  $C_1-C_6$  et un méthacrylate d'alkyle en  $C_1-C_6$ ;
- 10 - de 5 à 80% en poids, préférentiellement de 10 à 70% en poids et plus préférentiellement de 20 à 60% en poids, d'un monomère (b), choisi parmi un composé vinylique hétérocyclique contenant au moins un atome d'azote ou de soufre, un (méth)acrylamide, un (méth)acrylate de mono- ou di- $(C_1-C_4)$ alkylamino $(C_1-C_4)$ alkyle et un mono ou di-  $(C_1-C_4)$ alkylamino $(C_1-C_4)$ alkyl (méth)acrylamide;
- 15 - de 0,1 à 30% en poids, préférentiellement de 0,1 à 10% en poids d'un monomère (c), choisi parmi (i) un uréthane produit par réaction entre un isocyanate insaturé monoéthylénique et un tensioactif non ionique à terminaison  $C_1-C_4$  alkoxy;
- (ii) un copolymère à blocs de 1,2-butylène oxyde et de 1,2-éthylène oxyde;
- (iii) un monomère tensioactif insaturé éthylénique copolymérisable obtenu
- 20 par condensation d'un tensioactif non-ionique avec un acide carboxylique insaturé  $\alpha,\beta$ -éthylénique ou son anhydride; (iv) un monomère tensioactif choisi parmi les produits de réaction de type urée d'un monoisocyanate insaturé monoéthylénique avec un tensioactif non-ionique présentant une fonction amine; (v) un éther de (méth)allyle de formule  $CH_2=$
- 25  $CR_1CH_2OA_mB_nA_pR_2$  dans lequel  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, A désigne un groupement propylèneoxy ou butylèneoxy, B désigne l'éthylèneoxy, n est égal à zéro ou désigne un nombre entier

inférieur ou égal à 200 et préférentiellement inférieur à 100, m et p désignent zéro ou un nombre entier inférieur à n et  $R_2$  est un groupe hydrophobe d'au moins 8 atomes de carbone et préférentiellement en  $C_8$ - $C_{30}$ ; et (vi) un monomère non-ionique de type uréthane produit par réaction  
5 d'un tensioactif non ionique monohydrique avec un isocyanate insaturé monoéthylénique;

les pourcentages en poids de monomères étant basés sur le poids total des monomères constituant le terpolymère.

Des monomères acrylates (a) préférés comprennent notamment les  
10 acrylates d'alkyle en  $C_2$ - $C_6$ . L'acrylate d'éthyle est tout particulièrement préféré.

Comme exemples de monomères (b) préférés, il faut citer le  
méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA), l'acrylate de N,N-  
diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, l'acrylate  
15 de N-t-butylaminoéthyle, le méthacrylate de N-t-butylaminoéthyle, le N,N-  
diméthylaminopropyl-acrylamide, le N,N-diméthylaminopropyle-  
méthacrylamide, le N,N-diéthylaminopropyl-acrylamide et le N,N-  
diéthylaminopropyl-méthacrylamide. Le méthacrylate de N,N-  
diméthylaminoéthyle est tout particulièrement préféré.

20 Les monomères (c) préférés sont les monomères tensio-actifs  
insaturés éthyléniques copolymérisables obtenus par condensation d'un  
tensioactif non-ionique avec un acide carboxylique insaturé  $\alpha,\beta$ -  
éthylénique ou son anhydride, de préférence les acides mono ou di-  
carboxyliques en  $C_3$ - $C_4$  ou leurs anhydrides et plus particulièrement  
25 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide  
maléique, l'anhydride maléique et tout particulièrement l'acide itaconique  
et l'anhydride itaconique.

- Les monomères (c) particulièrement préférés correspondent aux monomères tensioactifs insaturés éthyléniques copolymérisables obtenus par condensation d'un tensioactif non-ionique avec l'acide itaconique. Parmi les tensioactifs non-ioniques, on peut citer notamment les alcools gras en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alkoxylés avec 2 à 100, et de préférence de 5 à 50 moles d'oxyde d'alkylène, comme par exemple les éthers de polyéthylène glycol et d'alcools gras en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> et plus particulièrement les éthers de polyéthylène glycol et d'alcool cétylique, dénommés CETETH dans le dictionnaire CTFA, 7ème édition, 1997.
- 10 Les terpolymères acryliques peuvent ainsi être choisis parmi les terpolymères acrylique constitués d'acrylates, d'amino(méth)acrylates et d'itaconate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène.
- 15 Des méthodes conventionnelles pour préparer ces terpolymères acryliques sont connues de l'homme du métier. De telles méthodes incluent la polymérisation en solution, la polymérisation par précipitation et la polymérisation en émulsion. Des terpolymères conformes à l'invention et leurs méthodes de préparation sont notamment décrits dans les demandes
- 20 EP-A-0824914 et EP-A-0825200.
- Parmi ces terpolymères, on préfère utiliser en particulier le polymère "STRUCTURE<sup>®</sup> PLUS" vendu par la Société NATIONAL STARCH, qui est constitué d'acrylates, d'amino(méth)acrylates et d'itaconate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène sous forme de
- 25 dispersion aqueuse à 20% de Matière Active.
- En plus de ces monomères, les terpolymères peuvent contenir d'autres monomères qui permettent de réticuler lesdits terpolymères. Ces monomères sont utilisés dans des proportions assez faibles, jusqu'à 2% en

poids par rapport au poids total des monomères utilisés pour préparer les terpolymères. De tels monomères de réticulation comprennent des monomères aromatiques portant plusieurs substituants vinyle, des monomères alicycliques portant plusieurs substituants vinyle, des esters bi-fonctionnels d'acide phtalique, des esters bi-fonctionnels d'acide méthacrylique, des esters multifonctionnels d'acide acrylique, le N-méthylène-bis-acrylamide et des monomères aliphatiques portant plusieurs substituants vinyle tels que des diènes, triènes et tétraènes.

Des monomères de réticulation peuvent notamment être des divinyl-  
10 benzènes, des trivinyl-benzènes, le 1,2,4-trivinylcyclohexène, le 1,5-hexadiène, le 1,5,9-décatriène, le 1,9-décadiène, le 1,5-heptadiène, des diallyl phthalates, de l'éthylène glycol diméthacrylate, des polyéthylène glycol diméthacrylates, des penta- et tétra-acrylates, des triallyl pentaérythritols, des octa-allyl saccharoses, des cycloparaffines, des  
15 cyclooléfines et du N-méthylène-bis-acrylamide.

Les polymères associatifs selon l'invention peuvent également être choisis parmi les polymères associatifs amphotères.

On désigne généralement par "polymères amphotères", des polymères qui  
20 comportent des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de  
25 monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un

radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

5 Les polymères amphotères utilisés selon l'invention comportent en outre au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone, et peuvent être choisis par exemple parmi les polymères dérivés d'acide polyaspartique comportant au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone, tels que ceux :

10 -décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0767 191 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères sont préparés de façon connue, par réaction en milieu solvant, de polysuccinimide (PSI) sur des amines à chaîne grasse (en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>) , en la présence ou en l'absence de catalyseur basique tel que par exemple  
15 d'amines tertiaires aliphatiques, puis amphotérisation du produit obtenu par réaction avec un acide organique halogéné.

Parmi les amines à chaîne grasse en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> que l'on fait réagir avec la PSI, on peut citer notamment l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, la dodécylamine, la tétradécylamine, l'hexadécylamine, l'octadécylamine,  
20 l'octadécénylamine, l'eicosyldécylamine, l'octynylamine, la décénylamine, la dodécénylamine, la tétradécénylamine, l'hexadécénylamine, l'octadécénylamine, et l'eicosénylamine.

Des exemples de tels polymères sont préparés par réaction de la PSI sur de la n-laurylamine ou de la n-stéarylamine en présence de N,N-diméthyl-1,3-  
25 propane diamine comme catalyseur basique, suivie d'une amphotérisation du produit obtenu par réaction avec le monochloroacétate de potassium. Ces polymères sont préparés avec de plus amples détails en pages 13 à 20

(lignes 1-4) et dans les exemples 1 à 5 en pages 28 à 34 (lignes 1-4) de la dite demande de brevet EP- 0767 191.

5 -décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 884 344 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères sont préparés par réaction en milieu solvant, d'ammoniac gazeux sur un monomaléate d'alkyl ou alcényl en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, sous pression réduite et à la température de 120-140°C pendant 4 à 6 heures.

10 Les radicaux alkyl ou alcényl en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> peuvent notamment être choisis parmi les radicaux suivants linéaires ou ramifiés : décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl, oléyl.

15 Des exemples de tels polymères comprennent les polymères à unités acide aspartique et à unités aspartate de décyl, les polymères à unités acide aspartique et à unités aspartate de dodécyl, les polymères à unités acide aspartique et à unités aspartate de cétyl, les polymères à unités acide aspartique et à unités aspartate de stéaryl, les polymères à unités acide aspartique et à unités n-décylaspartamide, décrits dans les exemples 1 à 6 de ladite demande de brevet.

20 -décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 959 094 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères sont préparés par réaction en milieu solvant, d'ammoniac gazeux sur un monoamide d'acide maléique, polyoxyalkyléné et modifié hydrophobe par une chaîne alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> linéaire ou ramifiée, éventuellement en mélange avec un monoester d'acide maléique.

25 Un exemple de polymère ainsi préparé est décrit dans l'exemple 2 page 11 de ladite demande de brevet.

-décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 959 090 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères modifiés hydrophobes et de poids moléculaire élevé sont obtenus à partir de dérivés d'acide maléique et d'ammoniac gazeux et d'alcools ou d'amines di- ou poly-fonctionnels.

Des exemples de copolymères à unités acide aspartique et aspartate de cétyle ou à unités acide aspartique et aspartate de cétyle sont respectivement donnés dans les exemples 3 et 5 de ladite demande de brevet.

-ou encore ceux décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 959 091 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères modifiés hydrophobes sont préparés à partir de monoester ou monoamide d'acide maléique et d'ammoniac gazeux.

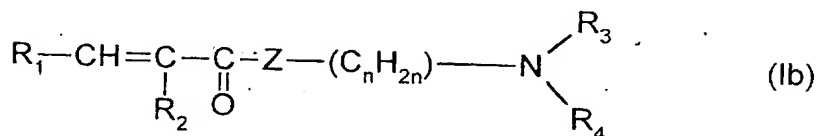
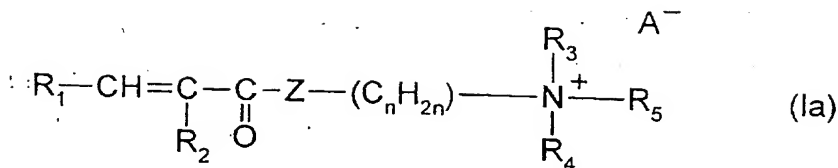
Des exemples de tels copolymères sont donnés dans les exemples 1, 2, 3, et 5 de ladite demande de brevet.

De préférence selon la présente invention, les polymères amphotères comportant au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone sont choisis parmi ceux comportant au moins un motif cationique non cyclique. Et plus particulièrement encore, on préfère ceux préparés à partir ou comprenant 1 à 20 moles% de monomère comportant une chaîne grasse, et de préférence 1,5 à 15 moles% et plus particulièrement encore 1,5 à 6 moles%, par rapport au nombre total de moles de monomères.

Lesdits polymères amphotères à chaîne grasse préférés selon l'invention comprennent, ou sont préparés en copolymérisant :

1) au moins un monomère de formule (Ia) ou (Ib):





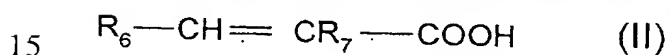
5 dans lesquelles,  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

$\text{Z}$  représente un groupe  $\text{NH}$  ou un atome d'oxygène,

10  $n$  est un nombre entier de 2 à 5,

$\text{A}^-$  est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure;

2) au moins un monomère de formule (II)



dans laquelle,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

et

20 3) au moins un monomère de formule (III) :



dans laquelle  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $\text{X}$  désigne un atome d'oxygène ou

d'azote et R<sub>8</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

l'un au moins des monomères de formule (Ia), (Ib) ou (III) comportant au moins une chaîne grasse.

5 Les monomères de formule (Ia) et (Ib) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
- le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,

10 - le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide,

ces monomères étant éventuellement quaternisés, par exemple par un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un sulfate de dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15

Plus particulièrement, le monomère de formule (Ia) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

20 Les monomères de formule (II) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (II) est l'acide acrylique.

25 Les monomères de formule (III) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par des acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> et plus particulièrement en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

Les monomères constituant les polymères amphotères à chaîne grasse de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés.

5 Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques est de préférence égal à environ 1.

10 Les polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention comprennent de préférence de 1 à 10 moles% du monomère comportant une chaîne grasse (monomère de formule (Ia), (Ib) ou (III)), et de préférence de 1,5 à 6 moles %.

15 Les poids moléculaires moyens en poids des polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence compris entre 10.000 et 5 000 000.

20 Les polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention peuvent également contenir d'autre monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Des polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention sont par exemple décrits et préparés dans la demande de brevet WO9844012.

25 Parmi les polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention, on préfère les terpolymères acide acrylique/chlorure de (méth)acrylamidopropyl triméthyl ammonium/ méthacrylate de stéaryle.

Dans la composition de teinture d'oxydation selon l'invention, on préfère utiliser un polymère associatif cationique.

Le ou les polymères associatifs sont présents dans la composition à des teneurs en poids comprises de préférence entre 0,05 et 10%, et encore de préférence entre 0,1 et 5% du poids total de la composition.

Le rapport en poids de la silicone aminée sur le polymère associatif est de préférence compris entre 0,1 et 10, et plus préférentiellement entre 0,5 et 5.

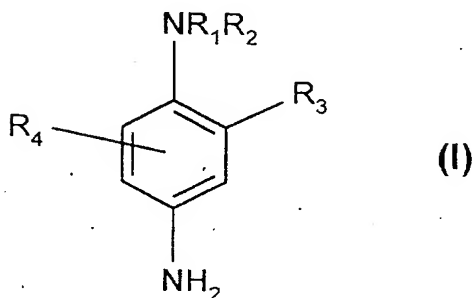
Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para-aminophénols, les bases hétérocycliques, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

On peut notamment citer :

- (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  alcoxy( $C_1$ -

$C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;

$R_1$  et  $R_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido ;

$R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ;

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-

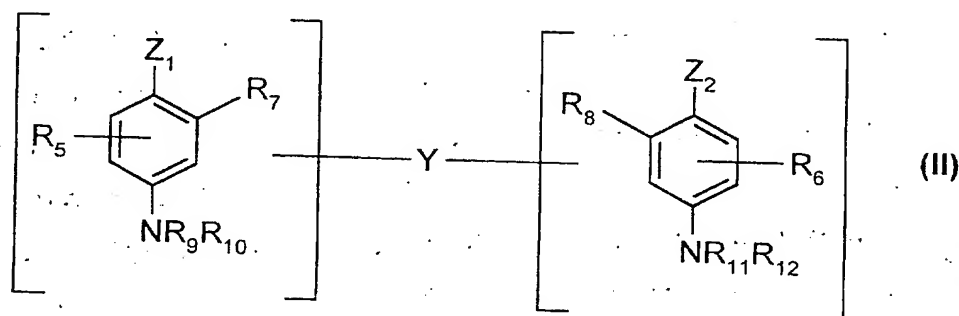
paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la  
 N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-  
 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-  
 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, $\beta$ -hydroxyéthyl)-  
 5 paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)-  
 paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la  
 N-phényl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-  
 paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-  
 paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl)-paraphénylènediamine, 2-  
 10 méthyl-1-N- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels  
 d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on  
 préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la  
 paratoluyènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -  
 15 hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-  
 paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-  
 diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine,  
 la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-  
 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 -(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés  
 comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés  
 des groupements amino et/ou hydroxyle.

25

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;

10 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;

15 -  $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;

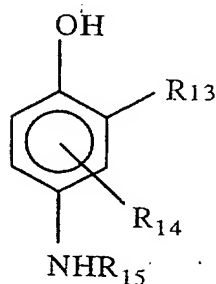
20 -  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ; étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

5 Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl)-éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

20 - (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(III)

dans laquelle :



$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ).

$R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

(IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont, notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

(V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol ; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8% en poids environ de ce poids.

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés

pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-10 benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 15 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en poids environ du poids total de la composition, et 20 encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

25 La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion

pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

5 La composition (A) et/ou la composition (B) peuvent en outre plus particulièrement contenir, au moins un polymère substantif amphotère ou cationique, différent des polymères associatifs de l'invention et non siliconé.

10 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

15 Les polymères substantifs cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

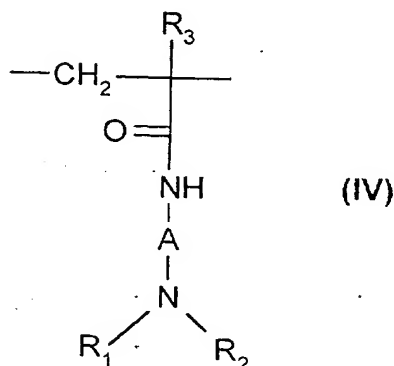
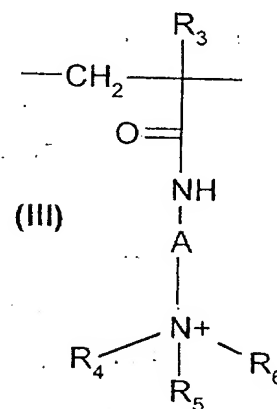
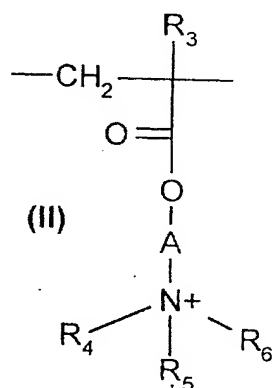
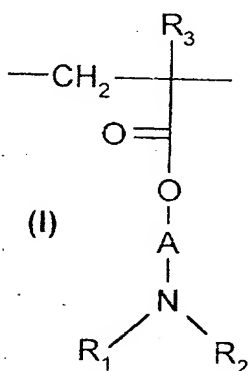
20 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

25 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

$R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $CH_3$ ;

5 A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

10  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

15 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ( $C_1$ - $C_4$ ), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

20 Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un holo-génure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

25 - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-

080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société  
5 HERCULES,

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés  
10 "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,

15 - les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,  
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylamino-propyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

20

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union  
25 Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.



(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les  
5 hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200"  
10 et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par  
15 exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.  
20

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits  
25 d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces

polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère  
5 résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces  
10 polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de  
15 polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont  
20 notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

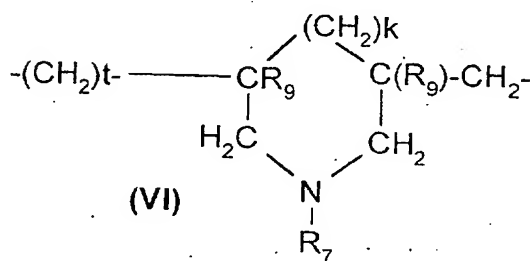
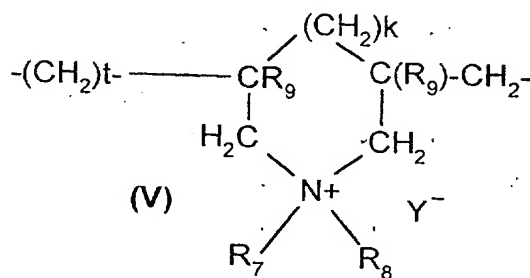
Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

25 (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 6 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine

et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

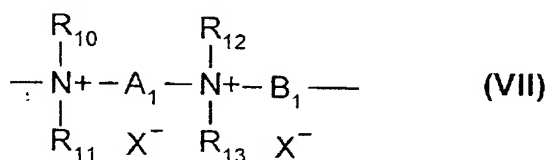


formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et

R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les

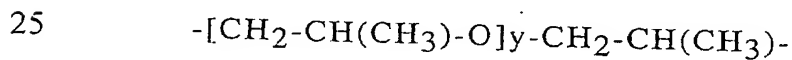
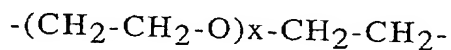
atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-CO-O-$   $R_{14}-D$  ou  $-CO-NH-$   $R_{14}-D$  où  $R_{14}$  est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 6 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

15 A1,  $R_{10}$  et  $R_{12}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement  $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$  dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :

20 a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;  
 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

5  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;

d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$

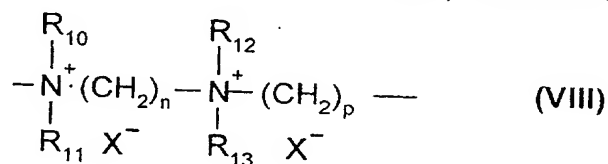
De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

10 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

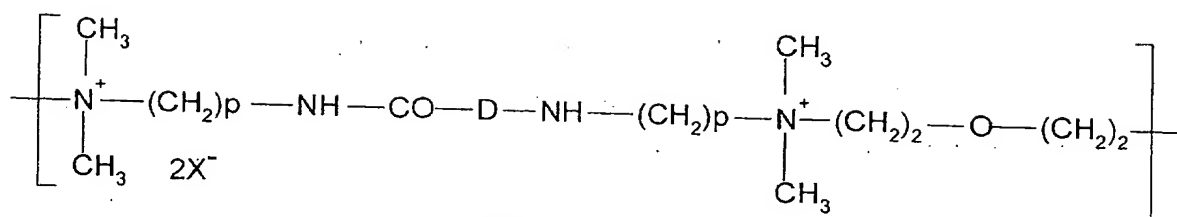
15

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



20 dans laquelle  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

25 (11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de formule (IX) :



(IX)

dans laquelle :

p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ,

D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et

$\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Les polymères cationiques comportant des motifs de formule (IX) sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324 et peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282.

Parmi ces polymères, on préfère ceux de masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 inférieure à 100000, et dans la formule de laquelle :

p est égal à 3, et,

- a) D représente un groupement  $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ , X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  ) étant d'environ 5600 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AD1,
- b) D représente un groupement  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$ , X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  ) étant d'environ 8100 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AZ1,

c) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, ( $\text{RMN}^{13}\text{C}$ ) étant d'environ 25500 ; un polymère de ce type est vendu par la société MIRANOL sous le nom MIRAPOL-A15,

5 d) un " Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits aux alinéas a) et c), proposé par la société MIRANOL sous les noms MIRAPOL-9,

(masse moléculaire  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ , environ 7800) MIRAPOL-175, (masse moléculaire  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ , environ 8000) MIRAPOL-95, (masse moléculaire

10  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ , environ 12500).

Plus particulièrement encore, on préfère selon l'invention le polymère à motifs de formule (IX) dans laquelle p est égal à 3, D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13,

15 ( $\text{RMN}^{13}\text{C}$ ) étant d'environ 25500.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

20

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

25 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) trialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le

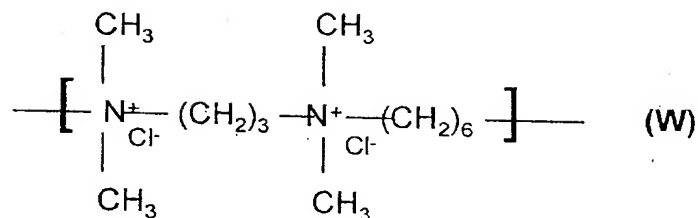


diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé  
5 acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de  
10 méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

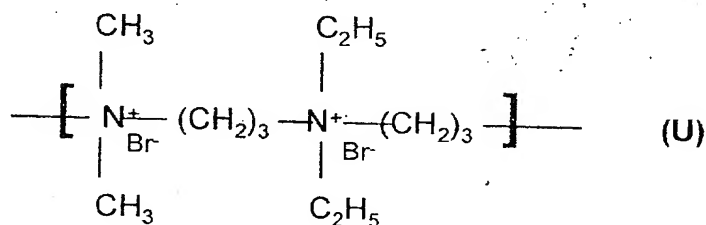
15 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

20 Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :

25



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymère substantif cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

#### 15 Polymères amphotères

Les polymères substantifs amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou

bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

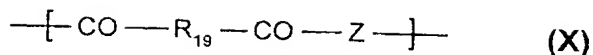
Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkyl-méthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

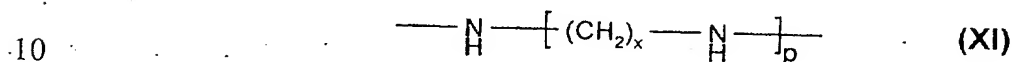
- (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
  - b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
  - c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.
- 10 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 6 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, ainsi que les méthacrylamides correspondants.
- 15 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.
- 20 Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butyl-aminoéthyle.
- On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que
- 25 les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle  $R_{19}$  représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où  $x=2$  et  $p=2$  ou 3, ou bien  $x=3$  et  $p=2$ .

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $p=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

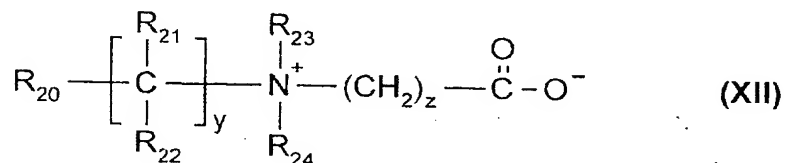


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical  $\text{---NH---(CH}_2)_6\text{---NH---}$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

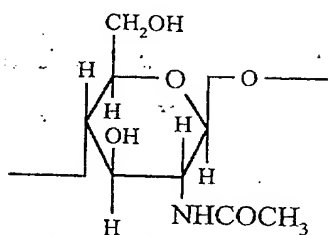


dans laquelle  $R_{20}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_{21}$  et  $R_{22}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{23}$  et  $R_{24}$  ne dépasse pas 10.

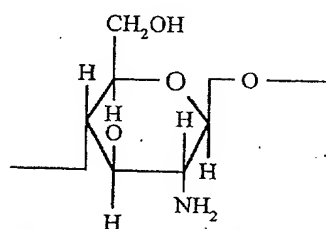
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

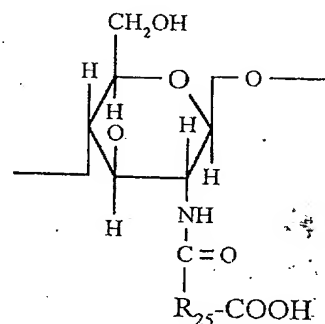
(5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)

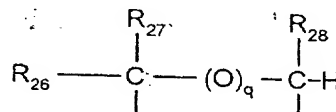


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV),  $R_{25}$  représente un radical de formule :



dans laquelle  $q$  désigne zéro ou 1 ;

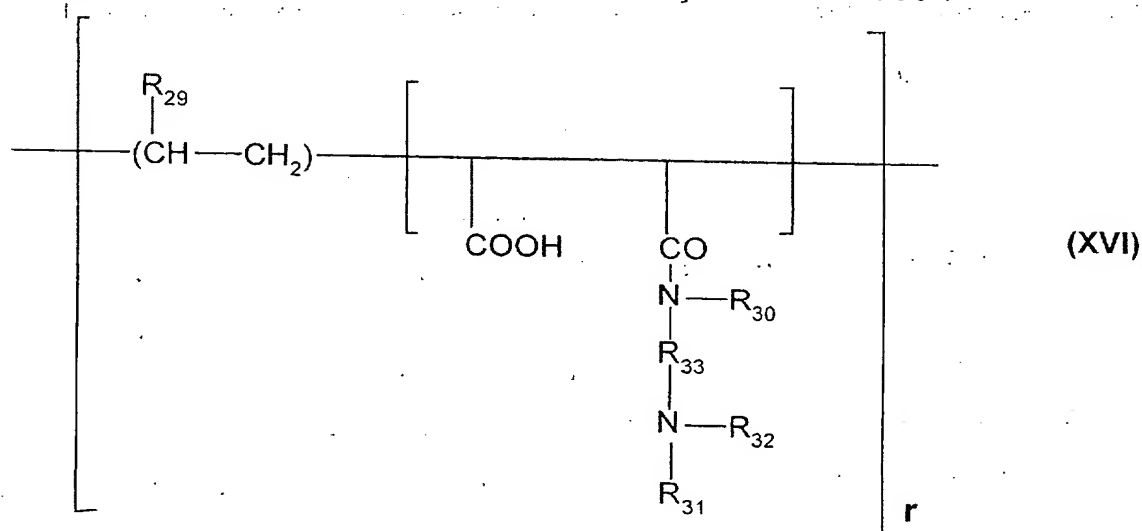
si  $q=0$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si  $q=1$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

Des polymères de ce type plus particulièrement préférés comportent de 0 à 20% en poids de motifs (XIII), de 40 à 50% en poids de motifs (XIV), et de 40 à 50% en poids de motifs (XV) dans lequel  $R_{25}$  désigne le radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

10 (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



15 dans laquelle  $R_{29}$  représente un atome d'hydrogène, un radical CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, phényle,  $R_{30}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{31}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{32}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : -



$R_{33}-N(R_{31})_2$ ,  $R_{33}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $R_{31}$  ayant les significations  
 mentionnées ci-dessus,  
 ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6  
 5 atomes de carbone,

r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de  
 préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type  $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$  choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le  
 10 chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de  
 formule :

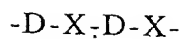


où D désigne un radical



15 et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent  
 un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée  
 comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non  
 substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant  
 comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles  
 20 aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de  
 soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther,  
 sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements  
 hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide,  
 imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

25 b) les polymères de formule :



(XVIII)

où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la  
 5 signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un  
 radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de  
 carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs  
 radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome  
 d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement  
 10 par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs  
 fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées  
 par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique  
 modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-  
 15 dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou  
 par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères  
 peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le  
 vinylcaprolactame.

20 Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont  
 ceux de la famille (1).

Selon l'invention, le ou les polymères substantifs amphotères peuvent  
 représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en  
 25 poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids  
 total de la composition.

Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques,  
5 zwitterioniques et cationiques.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

10 (i). Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de  
15 sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-  
20 sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On peut également utiliser les esters  
d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside  
25 citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les

tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl ( $C_6-C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ )aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

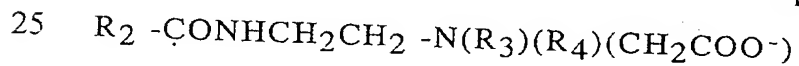
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les

alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

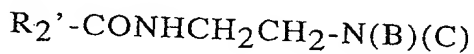
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> provenant par exemple d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah

hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ;  
et



5 dans laquelle :

B représente  $-CH_2CH_2OX'$ , C représente  $-(CH_2)_z-Y'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

$X'$  désigne le groupement  $-CH_2CH_2-COOH$  ou un atome d'hydrogène

$Y'$  désigne  $-COOH$  ou le radical  $-CH_2-CHOH-SO_3H$

$R_2'$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non, en  $C_5-$

10  $C_{20}$ , d'un acide  $R_9-COOH$  présent par exemple dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ;  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

15 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium  
20 Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

## (iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialcylbenzylammonium, de trialcylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

10

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

15 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents d'ajustement de la rhéologie non associatifs tels que les épaississants cellulosiques.

(hydroxyéthylcellulosé, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés( hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), 20 les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en 25 poids du poids total de la composition.

Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool

éthylrique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylrique, monoéthylrique et monobutylrique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition (A) peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol.

Ladite composition peut également comprendre des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition



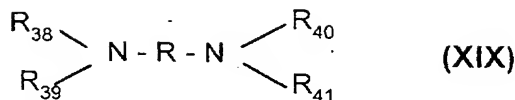
tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition prête à l'emploi ou dans la composition (B), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydasés et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale (A) et de la composition oxydante (B)], est généralement compris entre les valeurs 4 et 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub>,  
5 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique,  
10 l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant  
15 un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Une variante de ce procédé consiste à appliquer séquentiellement de manière décalée ou simultanée sur les fibres kératiniques sèches ou humides avec un éventuel rinçage intermédiaire une composition décrite  
20 ci-dessus et une composition comprenant un agent oxydant et à laisser agir lesdites compositions pendant un temps de pose variant de 1 à 60 minutes puis à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing puis  
25 à les rincer à nouveau et à les sécher.

L'exemple suivant est destiné à illustrer l'invention.

On a préparé la composition suivante (quantités exprimées en pourcentages en poids)

Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 (C18/C20/C22/C24 : 7/57/30/6 -teneur en alcool> 95%)	3
Alcool stéarylique oxyéthyléné (2OE)	4,5
Alcool stéarylique oxyéthyléné (21 OE)	1,75
Acide oléique	2,6
Polyuréthane cationique à chaîne grasse obtenu à partir de la polycondensation de 1,3bis (isocyanatométhylcyclohexane), de N,N-diméthyléthanolamine quaternisée avec le bromododécane, de N,N-diméthyléthanolamine, et de polyoxyéthylène de poids moléculaire 10000	0,2
Acide polycrylique réticulé (produit commercialisé sous la dénomination Carbopol 980 par la société Novéon)	0,4
Hydroxypropyl méthyl cellulose	0,2
Monoisopropanolamide d'acides de coprah	3
Silicone aminée (produit commercialisé sous la dénomination SLM 28020 par la société WACKER)	3 (en matières actives)
Propylène glycol	2
Métabisulfite de sodium	0,71
EDTA (acide éthylènediamine tétra-acétique)	0,2
Ter-butyl hydroquinone	0,3
1,4-diaminobenzène	0,2
Para-aminophénol	1,2
1,3-dihydroxybenzène	0,1
1-hydroxy-3-amino-benzène	0,2
1-méthyl-2-hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-benzène	0,8
Monoéthanolamine	1
Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>	11

Parfum	q.s	
Eau déminéralisée	q.s.p	100

On peut également employer comme silicone aminée le produit commercialisé sous la dénomination BELSLADM 652 par la société WACKER ou DC2-8 299 par la société DOW CONING.

5

Cette composition est mélangée au moment de l'emploi à une composition oxydante sous forme d'émulsion contenant comme agent oxydant 7,5% de peroxyde d'hydrogène à raison de 1 partie en poids de composition colorante pour 1,5 parties en poids de composition oxydante. On applique le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on laisse poser 30 minutes. Après rinçage, lavage au shampooing et séchage, on obtient des cheveux teints dans une nuance soutenue châtain clair rouge cuivré.

10

## REVENDICATIONS

1 Composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
 5 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles  
 que les cheveux, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu  
 approprié pour la teinture,

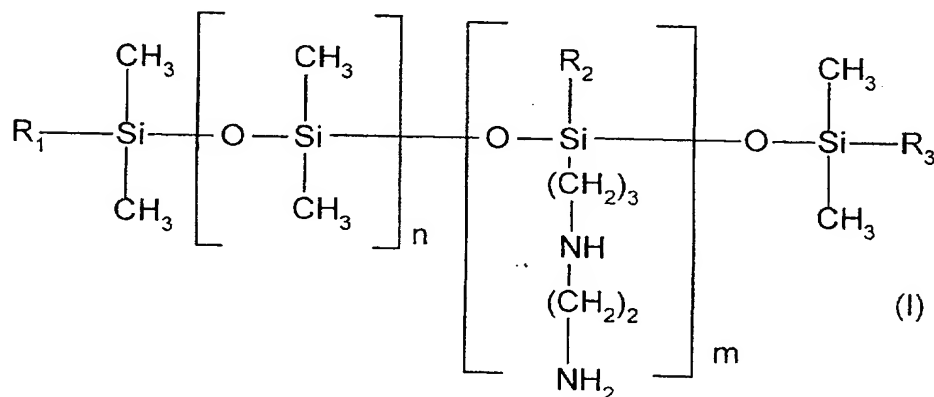
a) au moins un colorant d'oxydation,

b) au moins un polymère associatif, et

10 c) au moins une silicone aminée,

le rapport en poids silicone(s) aminée(s)/polymère(s) associatif(s)  
 étant supérieur à 1.

2 Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que  
 la silicone aminée est de formule (I), (II) ou (III) suivantes :

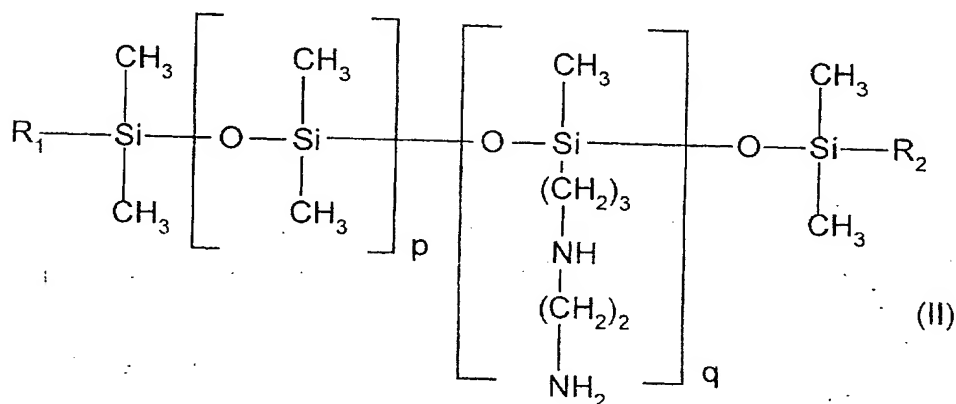


formule (I) dans laquelle :

m et n sont des nombres tels que la somme (n+m) varie de 1 à 1000 et  
 20 en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200,

n désignant un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175 et m désignant un nombre de 1 à 1000, et notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5 ;

- 5  $R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , l'un au moins des radicaux  $R_1$  à  $R_3$  désignant un radical alcoxy ;

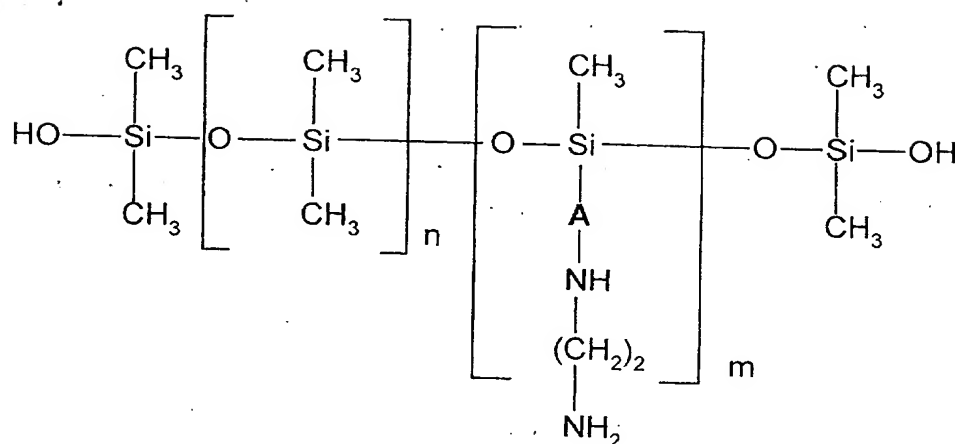


10 formule (II) dans laquelle :

- 15 p et q sont des nombres tels que la somme (p+q) varie de 1 à 1000 et en particulier de 50 à 350 et plus particulièrement de 150 à 250,

20 p désignant un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q désignant un nombre de 1 à 1000, et notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5 ;

$R_1, R_2$ , différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , l'un au moins des radicaux  $R_1$  ou  $R_2$  désignant un radical alcoxy.



(III)

5      formule (III) dans laquelle :

A désigne un radical alkylène, linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>,

m et n sont des nombres tels que la somme (n+m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n désigne un nombre allant de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre allant de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10.

3 Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> des formules (I) et (II) désigne le radical méthoxy.

4 Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que pour les silicones aminées de formule (I), le rapport molaire hydroxy/alcoxy est compris entre 0,2 : 1 et 0,4 : 1 et de préférence entre 0,25 : 1 et 0,35 : 1 et plus particulièrement égal à 0,3.

5 Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que pour les silicones aminées de formule (II), le rapport molaire hydroxy/alcoxy est compris entre 1 : 0,8 et 1 : 1,1 et de préférence entre 1 : 0,9 et 1 : 1 et plus particulièrement est égal à 1 : 0,95.

6 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la silicone aminée de formule (I) présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 2000 à 1000000 et plus particulièrement de 3500 à 200000.

7 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5, caractérisée en ce que la silicone aminée de formule (II) présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 2000 à 200000, plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement encore de 10000 à 50000.

8 Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que dans la formule (III) A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>.

9 Composition selon la revendication 1 ou 8, caractérisée en ce que la viscosité de la silicone aminée de formule (III) est supérieure à 25 000 mm<sup>2</sup>/s à 25°C.

10 Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que la viscosité de la silicone aminée de formule (III) va de 30 000 à 200 000 mm<sup>2</sup>/s à 25°C et plus préférentiellement de 30 000 à 150 000 mm<sup>2</sup>/s à 25°C.

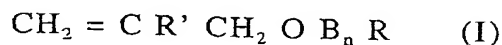
11 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la silicone aminée est présente dans la composition en une quantité allant de 0,1 à 10%, et de préférence de 0,5 à 5% en poids du poids total de la composition.

12 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère associatif est choisi parmi les polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques et amphotères.

13 Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère associatif est un polymère associatif anionique à chaîne grasse comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse.

14 Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le motif hydrophile est un monomère anionique insaturé éthylénique et de préférence un acide carboxylique vinylique.

15 Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le motif éther d'allyle à chaîne grasse est un monomère de formule (I) suivante

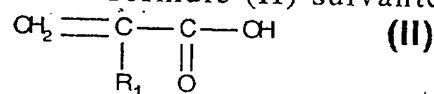




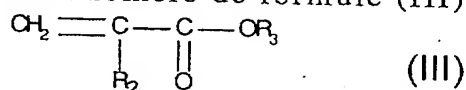
dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone.

16 Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère associatif anionique à chaîne grasse comporte au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

17 Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :



dans laquelle R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

18 Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère associatif à chaîne grasse est un terpolymère d'anhydride maléique/α-oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'alkyle.

19 Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère associatif à chaîne grasse est un terpolymère acrylique comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique,

(b) environ 20% à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β-monoéthylénique non tensio-actif différent de (a),

(c) environ 0,5% à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de la réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique.

5 20 Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère associatif à chaîne grasse est choisis parmi les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

10 21 Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère associatif non ionique à chaîne grasse est choisi dans le groupe formé par :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

15 (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

(3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui sont des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques ;

20 (4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1-C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;

25 (6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse ;

(7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse.

30 22 Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées étant des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile.

23 Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le polyéther polyuréthane est multiséquencé, de préférence sous forme de tribloc.

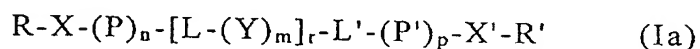
24 Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère associatif est un polymère cationique comportant au moins une chaîne grasse et choisi parmi :

- (i) les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse,
- (ii) les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse,
- (iii) les polyuréthanes cationiques,
- (iv) les polyvinylactames cationiques,
- (v) le terpolymère acrylique constitué d'acrylates, d'amino(méth)acrylates et d'itaconate d'alkyle en  $C_{10}-C_{30}$  polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène.

25 Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que les groupes alkyle des celluloses ou des hydroxyéthylcelluloses quaternisées comportent de 8 à 30 atomes de carbone.

26 Composition selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que le polymère amphiphile cationique est une hydroxyéthylcellulose quaternisée modifiée par un groupement alkyle en  $C_{12}$  ou  $C_{18}$ .

27 Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que le polyuréthane amphiphile cationique est un polymère de formule (Ia) suivante :



dans laquelle :

30 R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L" ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

P et P', identiques ou différents, représentent un groupement  
comportant une fonction amine portant ou non un groupement  
5 hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

$r$  est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

10 n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

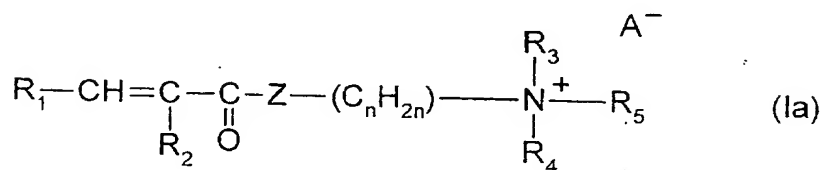
la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

28 Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère amphotère comporte au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone et au moins un motif cationique non cyclique.

20 29 Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce que le polymère amphotère comprend de 1 à 20 moles% de monomère comportant une chaîne grasse, par rapport au nombre total de moles de monomères.

30 Composition selon la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que les polymères amphotères comprennent :

1) au moins un monomère de formule (Ia) ou (Ib):

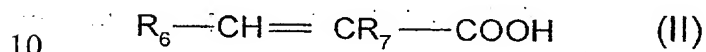


dans lesquelles,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

5 Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,  
n est un nombre entier de 2 à 5,

$A^-$  est un anion issu d'un acide organique ou minéral;

2) au moins un monomère de formule (II)



dans laquelle,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

et

15 3) au moins un monomère de formule (III) :



dans laquelle  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et  $R_8$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

20 l'un au moins des monomères de formule (Ia), (Ib) ou (III) comportant au moins une chaîne grasse.

25 31 Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que les monomères de formule (Ia) et (Ib) sont choisis dans le groupe constitué par le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate, le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate, le diméthylaminopropylméthacrylate, le

diméthylaminopropylacrylate, le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide, éventuellement quaternisés.

5 32 Composition selon la revendication 30 ou 31, caractérisée en ce que le monomère de formule (Ia) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

10 33 Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que le monomère de formule (II) est choisi dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique.

34 Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que le monomère de formule (III) est choisi dans le groupe constitué par les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en  $C_{12}$ - $C_{22}$ , et de préférence en  $C_{16}$ - $C_{18}$ .

15 35 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères associatifs sont présents dans la composition à des teneurs en poids comprises entre 0,05 et 10%, et encore de préférence entre 0,1 et 5% du poids total de la composition.

20 36 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le polymère associatif est un polymère à chaîne grasse de type cationique.

37 Composition selon la revendication 36, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les polyuréthanes cationiques.

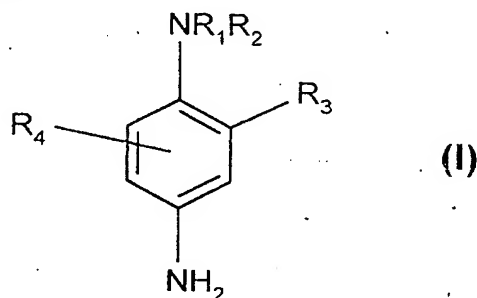
25 38 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport en poids de la silicone aminée de formule sur le polymère associatif est compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 0,5 et 5.

30 39 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

40 Composition selon la revendication 39, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une base d'oxydation.

41 Composition selon la revendication 39 ou 40, caractérisée en ce que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para-aminophénols, les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

42 Composition selon la revendication 41, caractérisée en ce que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante :



dans laquelle :

-  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

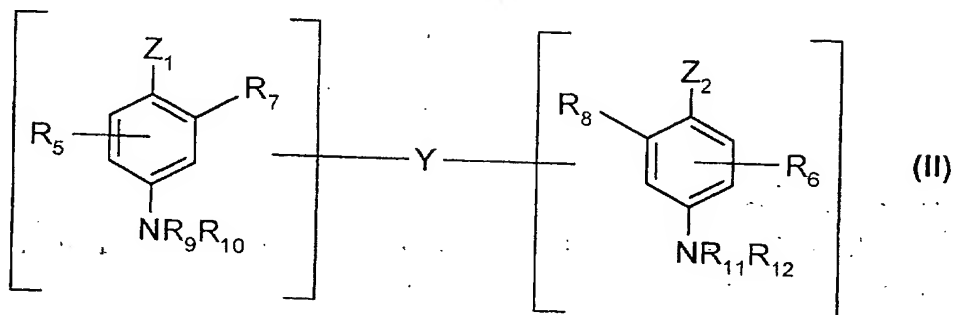
-  $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;

$R_1$  et  $R_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido :

-  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

-  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

43 Composition selon la revendication 41, caractérisée en ce que les bases doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante :



dans laquelle :

-  $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;

- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_6$  ;

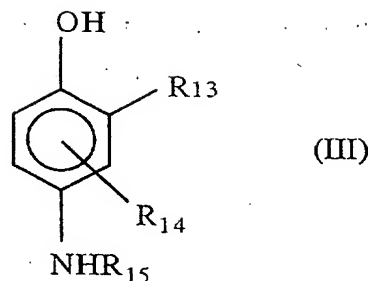
-  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2-\text{C}_4$ , aminoalkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ou un bras de liaison Y ;

-  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ;

étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

44 Composition selon la revendication 41, caractérisée en ce que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante :





dans laquelle :

5  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl ( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ ,

10  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ),

$R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

15 45 Composition selon la revendication 41, caractérisée en ce que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques.

46 Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 45, caractérisée en ce que les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12%, et de préférence de 0,005 à 8% en poids du poids total de la composition.

20 47 Composition selon la revendication 39, caractérisée en ce que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

25 48 Composition selon l'une quelconque des revendications 37 ou 45, caractérisée en ce que les coupleurs représentent de 0,0001 à 10%, et de préférence de 0,005 à 5% en poids du poids total de la composition.

49 Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 48, caractérisée en ce les sels d'addition avec un acide des colorants

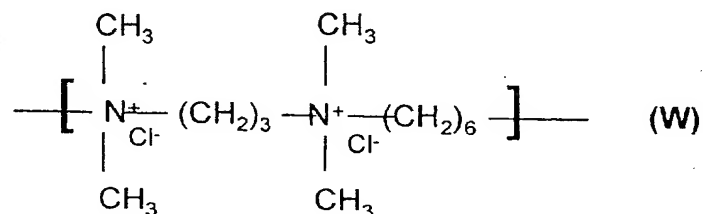
d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

50 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des colorants directs.

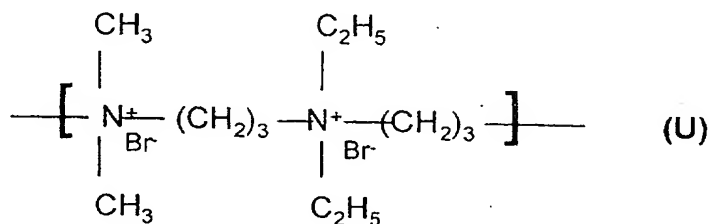
51 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition contient en outre au moins un polymère substantif amphotère ou cationique non siliconé différent de ceux définis dans l'une quelconque des revendications 12 à 37.

52 Composition selon la revendication 51, caractérisée en ce que le polymère substantif est l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium.

53 Composition selon la revendication 51, caractérisée en ce que le polymère substantif est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :



54 Composition selon la revendication 51, caractérisée en ce que le polymère substantif est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :



5 55 Composition selon l'une quelconque des revendications 51 à 54, caractérisée en ce que le ou les polymères substantifs cationiques ou amphotères représentent de 0,01 à 10%, de préférence de 0,05 à 5%, et encore de préférence de 0,1 à 3% du poids total de la composition.

10 56 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

57 Composition selon la revendication 56, caractérisée en ce que le tensioactif est non ionique.

15 58 Composition selon la revendication 56 ou 57, caractérisée en ce que les tensioactifs représentent de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% en poids, du poids total de la composition.

59 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un épaississant d'appoint.

20 60 Composition selon la revendication 59, caractérisée en ce que l'épaississant d'appoint est un épaississant cellulosique, un dérivé de gomme de guar, une gomme d'origine microbienne, un épaississant synthétique.

25 61 Composition selon la revendication 59 ou 60, caractérisée en ce que le ou les épaississants d'appoint représentent de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

62 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 63 Composition prête à l'emploi selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent oxydant.

64 Composition selon la revendication 63, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le

peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.

5        65 Composition selon la revendication 63, caractérisée en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

66 Composition selon la revendication 65, caractérisée en ce que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

10       67 Composition selon la revendication 66, caractérisée en ce qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005

NEW PATENT APPLICATION  
FILING DATE: DECEMBER 8, 2003  
INVENTORS: FRANCOIS COTTARD ET AL.  
ATTY. DOCKET NO.: 06028.0035-00000